

Изучена реакционная способность 5-(бензотиазол-2-ил)-6-винил(фенил)-1-(4-йодфенил)-3-фенилвердазилов в реакции кросс-сочетания Соногаширы. Показано, что в присутствии используемой Pd-содержащей каталитической системы, продукт кросс-сочетания выделяется в лейко-форме. Однако может быть легко окислен в соответствующий вердазил **2**, структура которого подтверждена данными электронной и ЭПР-спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа и ЦВ.

Полученные в работе результаты показывают новые возможности для получения высокофункционализированных радикальных систем в качестве новых соединений для магнитохимии и спинтроники.

Список литературы

1. Brook D. J. R. // Comment. Inorg. Chem. 2015. Vol. 35. P. 1–17.
2. Lipunova G. N.; Fedorchenko T. G.; Chupakhin O. N. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. P. 701–734.
3. Miyashiro S., Ishii T., Miura Y. et al. // Molecules. 2018. Vol. 23. P. 371–381.
4. Федорченко Т. Г., Липунова Г. Н., Щепочкин А. В. и др. // Химия гетероцикл. соед. 2019. Т. 55. С. 560–565.

** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00112.*

УДК 544.437.2

**Е. Н. Чулаков, Л. Ш. Садретдинова, А. А. Тумашов,
М. А. Королева, Г. Л. Левит, В. П. Краснов**

*Институт органического синтеза
им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22 / 20,
chulakov@ios.uran.ru*

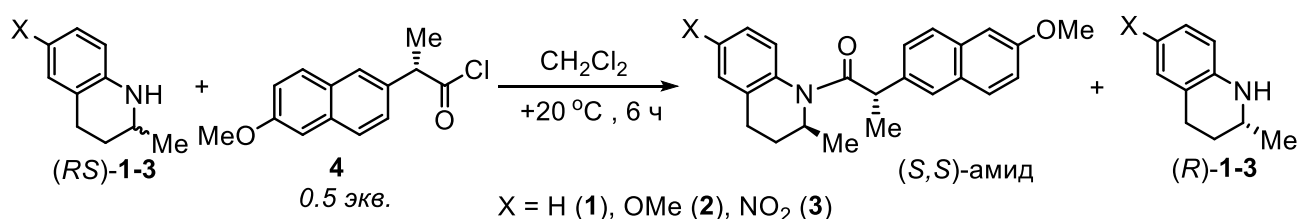
КИНЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ 6-ЗАМЕЩЁННЫХ 2-МЕТИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНОВ ПРИ АЦИЛИРОВАНИИ ХЛОРАНГИДРИДОМ (S)-НАПРОКСЕНА*

Ключевые слова: кинетическое разделение, ацилирование, энантиомеры, селективность.

В настоящее время одним из наиболее перспективных подходов к получению оптически чистых соединений является метод кинетического разделения (КР) энантиомеров, основанный на разности скоростей превращения

индивидуальных стереоизомеров рацемата в реакциях с асимметрическим реагентом и/или катализатором.

В данной работе представлены результаты КР рацемических 6-метокси- (**2**) и 6-нитро-2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов (**3**) при ацилировании хлорангидридом (*S*)-напроксена (**4**) в сравнении с ранее изученным КР амина **1**, не имеющего заместителей в ароматическом фрагменте. КР проводили при соотношении амин-хлорангидрид 2:1 в дихлорметане в течение 6 ч при +20 °С. Диастереомерный состав образующихся (*S,S*)-амидов и энантиомерный состав непрореагировавших аминов (*R*)-аминов определяли методом ВЭЖХ на силикагеле и хиральной неподвижной фазе соответственно.



Установлено, что наличие донорного заместителя (OMe) в 6 положении амина **2** приводит к снижению селективности диастереоселективного ацилирования хлорангидридом (*S*)-напроксена (**4**) по сравнению с КР амина **1**, тогда как наличие акцепторной NO₂-группы (амин **3**) приводит к увеличению стереоселективности (таблица 1). Предположение о том, что разница в селективности ацилирования является следствием взаимодействия ароматических фрагментов аминов **1–3** и хлорангидрида **4**, подтверждено квантовохимическими расчетами.

Таблица 1

Результаты КР аминов **1–3** хлорангидридом **4** в дихлорметане при +20 °С

Амин, X =	(<i>S,S</i>)-Амид (<i>de</i> ^а , %)	(<i>R</i>)-Амин (<i>ee</i> ^б , %)	C, %	Фактор селективности <i>s</i>
H (1)	72,6	61,8	46	12
OMe (2)	62,9	62,3	50	8
NO ₂ (3)	89,1	28,0	24	23

^а Определено методом ВЭЖХ на колонке Phenomenex Luna C18(2)

^б Определено методом ВЭЖХ на колонке Chiralcel OD-H

Квантовохимическое DFT-моделирование на уровне теории COSMO-CH₂Cl₂-B3LYP-D3-gCP/def2-TZVP//B3LYP-D3-gCP/def2-SVP (программа ORCA 3.0.3) показало, что в переходных состояниях (ПС) преобладающих (*S,S*)-диастереомеров для всех аминов реализуются ароматические взаимодействия соответствующих фрагментов реагентов по типу π-π-стекинга (рис. 1а), которые невозможны в минорных стереоизомерах из-за *транс*-конформации нафтильной

группы и атома N по связи CO–C² хлорангидрида напроксена в (R,S)-ПС (рис. 1б).

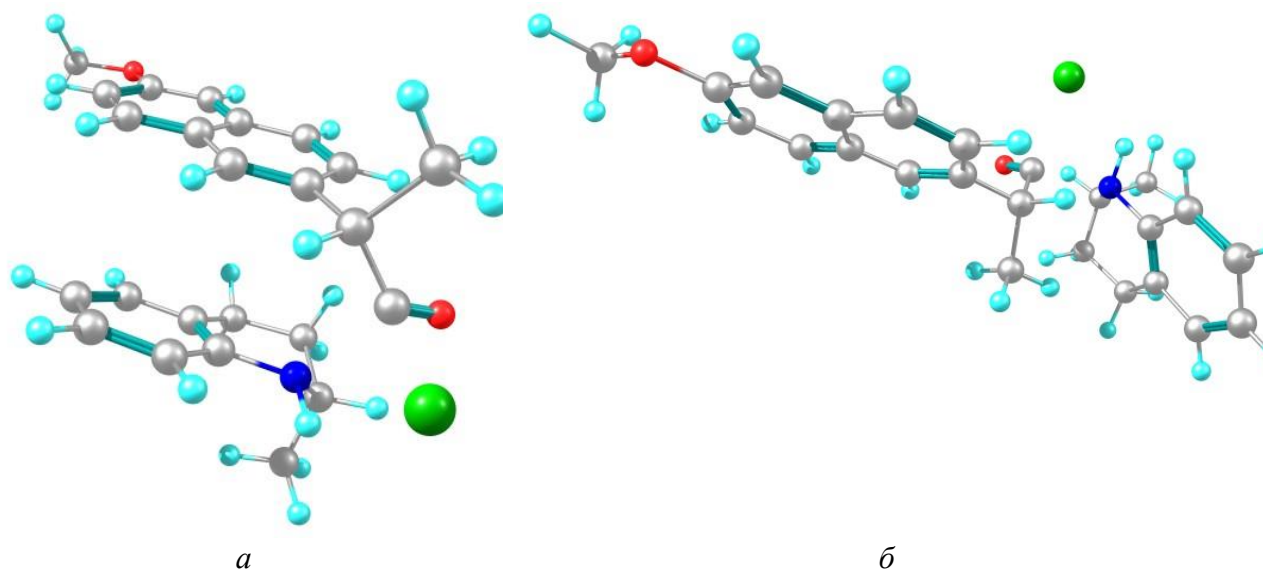


Рисунок 1. Структура (S,S)-ПС (а) и (R,S)-ПС (б) в реакции 2-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (1) с хлорангидридом (S)-напроксена (4) в CH₂Cl₂

Вычисленные разности свободных энергий Гиббса $\Delta\Delta G^\ddagger$ хорошо согласуются с экспериментальными значениями, определенными, исходя из экспериментального значения фактора селективности s (таблица 2).

Таблица 2

Экспериментальные ($\Delta\Delta G^\ddagger_{\text{эксп}}$) и расчетные значения ($\Delta\Delta G^\ddagger_{\text{расч}}$) энергии Гиббса переходных состояний

Амин, X =	Расчетные значения энергии Гиббса, кДж/моль		$\Delta\Delta G^\ddagger_{\text{расч}},^a$ кДж/моль	Экспериментальные значения	
	ΔG^\ddagger_{RS}	ΔG^\ddagger_{SS}		s	$\Delta\Delta G^\ddagger_{\text{эксп}},^b$ кДж/моль
H (1)	37,49	31,56	5,93	11,8	6,01
OMe (98)	36,19	30,28	5,91	8,2	5,03
NO ₂ (99)	64,81	57,09	7,72	22,8	7,62

^a $\Delta\Delta G^\ddagger_{\text{расч}}$ – COSMO-CH₂Cl₂-B3LYP-D3-gCP/def2-TZVP//B3LYP-D3-gCP/def2-SVP

^b $\Delta\Delta G^\ddagger_{\text{эксп}} = -RT \ln s$

* Работа выполнена в рамках темы государственного задания АААА-А19-119011790134-1.